(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 11. Dezember 2003 (11.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 03/101216 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: A23F 5/24, 5/46, 5/48, A23L 1/22, 1/234, A23F 5/44
- (21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP03/05542

(22) Internationales Anmeldedatum:

27. Mai 2003 (27.05.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102 24 083.3

31. Mai 2002 (31.05.2002) DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SYMRISE GMBH & CO. KG [DE/DE]; Mühlenfeldstr. 1, 37603 Holzminden (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KINDEL, Günter [DE/DE]; Grabenstr. 1, 37671 Höxter (DE). KRAM-MER, Gerhard [DE/DE]; Wagnerstrasse 4, 37603 Holzminden (DE). TRAUTZSCH, Stephan [DE/DE]; Viktoria-Luise-Weg 6, 37603 Holzminden (DE).

- (74) Anwalt: STILKENBÖHMER, Uwe; Eisenführ, Speiser & Partner, Martinistr. 24, 28195 Bremen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

 ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COFFEE AROMA HAVING AN IMPROVED STABILITY

(54) Bezeichnung: KAFFEE-AROMA MIT VERBESSERTER STABILITÄT

(57) Abstract: The invention relates to a method for imparting an aroma of freshly ground and freshly brewed coffee to foodstuffs. The invention is characterized in that the aromatic substances required for imparting the aroma of freshly brewed or freshly ground coffee are produced in separate formulations and are combined for use in foodstuffs or perfumery products.

(57) Zusammenfassung: Verfahren, um Nahrungsmitteln ein Aroma von frisch gemahlenem und frisch gebrühtem Kaffee zu verleihen, dadurch gekennzeichnet, dass die für den Aromaeindruck von frisch gebrühtem oder frisch gemahlenem Kaffee notwendigen Aromastoffe in getrennter Formulierung hergestellt und für den Einsatz in Lebensmitteloder Parfümerieprodukten rekombiniert werden



Kaffee-Aroma mit verbesserter Stabilität

5

10

15

20

25

30

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Aromazusammensetzungen, die in der Lage sind, Nahrungsmitteln ein Aroma von Kaffee und Kaffee-haltigen Getränken, insbesondere von frisch gemahlenem und frisch gebrühtem Kaffee-Getränken zu verleihen und deren Haltbarkeit im Rahmen der handelsüblichen Mindesthaltbarkeitszeiträume liegt. Weiterhin bezieht sich die Erfindung auf Nahrungsmittel und insbesondere auf Instant- oder Trockenprodukte, die mit derartigen Zusammensetzungen aromatisiert sind. Weiterhin bezieht sich die Erfindung auf Aromazusammensetzungen, die in der Lage sind, Raumluft und/oder Gegenständen ein Aroma nach frisch gemahlenem oder frisch gebrühtem Kaffee zu verleihen.

Es gibt ein ständiges Bedürfnis nach neuen Aromazusammensetzungen, um Nahrungsmitteln gewünschte Aromen zu verleihen oder das vorhandene Aroma von Nahrungsmitteln zu verstärken, zu verbessern oder zu modifizieren. Die Anforderung an diese Aromenkompositionen sind neben einem authentischen, dem Vorbild entsprechenden, Aromaprofil, insbesondere auch die Haltbarkeit und Stabilität der Aromaeigenschaften in einem Lebensmittelendprodukt für den Mindesthaltbarkeitszeitraum, der üblicherweise für das Lebensmittel selbst im Handel vorgegeben wird. Derartige Aromazusammensetzungen im Bereich von frisch gebrühtem oder frisch gemahlenem Kaffee können vom röstigen, süßen, kakaoartigen, karamelartigen oder schwarz gerösteten Typ sein. Nach einem haltbaren Aroma von frisch gemahlenem und frisch gebrühtem Kaffee, wie Bohnen-Kaffee, Cappuccino oder Espresso, wurde vielfach gesucht, aber es hat sich bisher als sehr schwer erreichbar herausgestellt.

WO 00/69274 beschreibt die gemeinsame Anwendung von Kaffee-Aroma und Kaffee-Extrakt in Getränke-Applikationen. Die getrennte Lagerung von Aroma und Konzentrat verbessert die Stabilität des Gesamtsystems. Es ist jedoch bekannt, dass Kaffee-Aromen insbesondere in der Flüssiganwendung nur begrenzt stabil sind.

In KR-A 8802027 wird ein Verfahren für die Herstellung einer aromareichen Fraktion aus Kaffee-Extrakt und deren Verwendung für Instant-Getränke beschrieben. Dabei wird gefriergetrockneter Kaffee-Extrakt und die sprühgetrocknete Aromafraktion in Kombination zur Verbesserung der Aromaeigenschaften von Instant-Getränken mit Kaffee-Aroma eingesetzt.

5

10

15

20

25

30

Für die Herstellung einer Aromamischung, die den sensorischen Eindruck von frisch gebrühtem Kaffee hervorruft, ist die Verwendung von verschiedenen Aromastoffen aus unterschiedlichen chemischen Stoffklassen notwendig. Einzelne Aromakomponenten sind ungeeignet, um einem Nahrungsmittel ein echtes und vollständiges Kaffeearoma zu verleihen. In Mischungen nehmen einzelne Aromastoffe bevorzugt an chemischen Reaktionen teil. Diese Reaktionen führen zu einer verringerten Lagerfähigkeit und verringerten Stabilität von Kaffeearomakompositionen. Dies trifft sowohl auf die Formulierung mit einem flüssigen Träger sowie in der Formulierung als trockenes Aroma zu.

In der Veröffentlichung von Mayer, Czerny und Grosch (Eur. Food Res Technol. 2000, 211, 272-276) wurde beschrieben, dass im typischen Aroma von gerösteten Kaffee-Bohnen etwa 25 aromawirksame Einzelkomponenten identifiziert wurden. Die Autoren beschreiben, dass durch Zusammenmischen von mindestens 24 dieser Komponenten das Aroma von Kaffee nachgebildet werden kann. Die auf diese Weise hergestelltes Flüssigaroma ist insbesondere auch auf den üblichen Trägersystemen durch geringe Stabilität gekennzeichnet. Schon nach kurzer Zeit gehen die typischen Kaffee-Noten verloren. Im Verlauf der Lagerung dieser Nachbildung entstehen Fehlnoten, die als faulig, chemisch und angebrannt zu bezeichnen sind.

Es besteht daher ein Bedarf nach einfachen Aromazusammensetzungen, die über einen handelsüblichen Mindesthaltbarkeitszeitraum in der Lage sind, Nahrungsmitteln ein Aroma von Kaffee und Kaffee-haltigen Getränken, insbesondere von frisch gemahlenem und frisch gebrühtem Kaffee-Getränken, zu verleihen. Bevorzugt sollte eine Aromazusammensetzung weniger als 24 Aromaverbindungen enthalten

PCT/EP03/05542

und länger als 6 Monate, bevorzug länger als 12 Monate, insbesondere bevorzugt länger als 18 Monate haltbar sein.

Gleichermaßen gibt es einen Bedarf nach Nahrungsmitteln, die mit einer Mischung von Aromakomponenten derart aromatisiert sind, dass das resultierende Produkt einen Geschmack oder ein Aroma nach frisch gemahlenem und frisch gebrühtem Kaffee, Kaffee-Macchiato, Cappuccino oder Espresso aufweist.

Primärer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Mehrkomponenten-10 Aromazusammensetzung zur Vermittlung eines Kaffee-Aromas, umfassend die folgenden Aromastoffe einer Gruppe 1:

- 1a) Methylfuranthiol-2,3
- 15 1b) Furfurylthiol
 - 1c) Methanthiol
 - 1d) 3-Methyl-2-buten-1-thiol (Prenylthiol)

20

1e) Methylthiobutylformiat-3,3

sowie in einer oder mehreren von den Aromastoffen der Gruppe 1 getrennten Komponente bzw. Komponenten die folgenden Aromastoffe einer Gruppe 2:

- 2a) 3-Methylthiopropanal
- 2b) o-Methylthiophenol (Thioguajakol)
- 30 2c) 2-Acetyl-2-thiazolin (Acetylthiazolin)

- 4 -

2d) 2-Acetylthiazol,

die folgenden Aromastoffe einer Gruppe 3:

- 5 2-Methylbutanal 3a)
 - 3b) 3-Methylbutanal
 - 3c) Butandion -2,3

10

- 3d) Methyldiethylpyrazin-3,5,2
- 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin und/oder 2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazin 3e) und/oder 2 (oder 3)-ethyl-3,5 (oder 2,5)-dimethyl-pyrazin

15

- 3f) 2-Methoxy-3-(1-methylpropyl)-pyrazin, (Methoxyisobutylpyrazin-2,3)
- 4-Vinylguajacol 3g)

20

- 3h) 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon, (Dimethylhydroxyfuranon-2,5,4,3)
- 3i) 4-Methyl-5-ethyl-3-hydroxy-2(5H)-furanon, (Methylethylhydroxyfuranon-4,5,3,2)

25

sowie

die folgenden Aromastoffe einer Gruppe 4:

30 4a) Acetaldehyd WO 03/101216 PCT/EP03/05542

- 5 -

- 4b) Propionaldehyd
- 4c) Damascenon-beta
- 5 4d) Pentandion-2,3.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem ein entsprechendes Verfahren, um Nahrungsmitteln oder anderen Gegenständen ein Aroma von frisch gemahlenem und frisch gebrühtem Kaffee zu verleihen, dadurch gekennzeichnet, dass die für den Aromaeindruck von frisch gebrühtem oder frisch gemahlenem Kaffee notwendigen Aromastoffe in physikalisch getrennter Formulierung hergestellt und z.B. für den Einsatz in Lebensmittel- oder Parfümerieprodukten kombiniert bzw. rekombiniert werden. In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise eine erfindungsgemäße Mehrkomponenten-Aromazusammensetzung eingesetzt.

Bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen und der nachfolgenden Beschreibung.

Die Erfindung basiert auf der Feststellung, dass die Verbindungen der Gruppen 1 bis 4 (vgl. auch die nachfolgenden Tabellen 1 bis 4) in Aromakompositionen das Aromaprofil von frisch gemahlenem und frisch gebrühtem Kaffee ergeben.

Gruppe 1: Untermischung "Verbindungen mit einer freien Thiol-Gruppe"

Es wurde gefunden, dass für die authentische Nachstellung des Aromaprofiles von frisch gemahlenem und frisch geröstetem Kaffee die in Gruppe 1 gelisteten Verbindungen 1a bis 1e unverzichtbar sind.

25

10

<u>Tabelle 1</u>
Aromastoffe der Gruppe 1; Aromastoffe mit einer freien Thiol-Gruppe

Nummer	Substanz	FEMA	CAS Nummer
(1a)	Methylfuranthiol-2,3	3188	28588-74-1
(1b)	Furfurylthiol	2493	98-02-2
(1c)	Methanthiol	2716	74-93-1
(1d)	3-Methyl-2-buten-1-thiol (Prenylthiol)	3896	5287-45-6
(1e)	Methylthiobutylformiat-3,3	3855	50746-10-6

Gruppe 2: Untermischung "schwefelhaltige Aldehyde, Phenol, Thiazoline und Thiazole"

Es wurde gefunden, dass für die authentische Nachstellung des Aromaprofiles von frisch gemahlenem und frisch geröstetem Kaffee die in Gruppe 2 gelisteten Verbindungen 2a bis 2d unverzichtbar sind.

Tabelle 2

Aromastoffe der Gruppe 2; schwefelhaltige Aldehyde, Phenol, Thiazoline und Thiazole

15

Nummer	Substanz	FEMA	CAS Nummer
(2a)	3-Methylthiopropanal	2747	3268-49-3
(2b)	o-Methylthiophenol (Thioguajakol)	3210	1073-29-6
(2c)	2-Acetyl-2-thiazolin (Acetylthiazolin)	3817	29926-41-8
(2d)	2-Acetylthiazol	3328	24295-03-2

Gruppe 3: Basis-Noten: Aldehyde, Ketone, Pyrazine, Phenole, Furanone

Es wurde gefunden, dass für die authentische Nachstellung des Aromaprofiles von frisch gemahlenem und frisch geröstetem Kaffee die in Gruppe 3 gelisteten Verbindungen 3a bis 3h unverzichtbar sind.

5 <u>Tabelle 3</u>
Aromastoffe, die keinen Schwefel enthalten: Aldehyde, Ketone, Pyrazine, Phenole,
Furanone

Nummer	Substanz	FEMA	CAS Nummer
(3a)	2-Methylbutanal	2691	96-17-3
(3b)	3-Methylbutanal	2692	590-86-3
(3c)	Butandion –2,3	2370	431-03-8
(3d)	Methyldiethylpyrazin-3,5,2	3916	18138-05-1
(3e)	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin,	3149	13925-07-0
	2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazin		13360-65-1
	(2 (oder 3)-ethyl-3,5 (oder 2,5)-dimethyl-		55031-15-7
	pyrazin)		,
(3f)	2-Methoxy-3-(1-methylpropyl)-pyrazin	3433	24168-70-5
	(Methoxyisobutylpyrazin-2,3)		
(3g)	4-Vinylguajacol	2675	7786-61-0
(3h)	2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon	3174	3658-77-3
	(Dimethylhydroxyfuranon-2,5,4,3)		
(3i)	4-Methyl-5-ethyl-3-hydroxy-2(5H)-furanon	3153	698-10-2
	(Methylethylhydroxyfuranon-4,5,3,2)		

15

20

Gruppe 4: Untermischung Abrundungsnoten: Aldehyde, Norisoprenoide, Ketone

Es wurde gefunden, dass für die authentische Nachstellung des Aromaprofiles von frisch gemahlenem und frisch geröstetem Kaffee die in Gruppe 4 gelisteten Verbindungen 4a bis 4d unverzichtbar sind.

<u>Tabelle 4</u>
Aromastoffe, die keinen Schwefel enthalten und für Abrundungs-Noten wichtig sind

Nummer	Substanz	FEMA	CAS Nummer
(4a)	Acetaldehyd	2003	75-07-0
(4b)	Propionaldehyd	2923	123-38-6
(4c)	Damascenon-beta	3420	23696-85-7
(4d)	Pentandion-2,3	2841	600-14-6

Die Gruppen 2 bis 4 können darüber hinaus weitere Aromastoffe wie beispielsweise Dimethyltrisulfid und/oder Furfurylthiopentanon-4,2 und/oder Prenylthioacetat und/oder Vanillin und/oder Acetylmethylcarbinol und/oder Hexandion-3,4 und/oder Methylcyclohexenolon und/oder Methylcyclopentenolon und/oder 2-Methoxy-3-methylpyrazin und/oder Tetrahydrochinoxalin enthalten.

In Kompositionsversuchen zeigten unterschiedliche Mengenverhältnisse der Verbindungen in den Gruppen 1 bis 4 röstige, kaffee-typische Aromaeindrücke. Der Charakter von frisch-gebrühtem Kaffee wurde insbesondere durch die in den Tabellen 5 bis 8 angegebenen Mengenverhältnisse erreicht.

<u>Tabelle 5</u>
Aromastoffe der Gruppe 1

Nummer	Substanz	Gewichtsteile
(1a)	Methylfuranthiol-2,3	0,4-2,0
(1b)	Furfurylthiol	1,2-2,2
(1c)	Methanthiol	40-53
(1d)	3-Methyl-2-buten-1-thiol (Prenylthiol)	1,2-3,2
(1e)	Methylthiobutylformiat-3,3	0,4-4

Tabelle 6

Aromastoffe der Gruppe 2

Nummer	Substanz	Gewichtsteile
(2a)	3-Methylthiopropanal	2,0-2,5
(2b)	o-Methylthiophenol (Thioguajakol)	0,1-1,5
(2c)	2-Acetyl-2-thiazolin (Acetylthiazolin)	0,1-1,5
(2d)	2-Acetylthiazol	0,1-1,5

10 <u>Tabelle 7</u>

Aromastoffe der Gruppe 3

Nr.	Substanz	Gewichtsteile
(3a)	2-Methylbutanal	200-350
(3b)	3-Methylbutanal	140-220
(3c)	Butandion –2,3	400-520
(3d)	Methyldiethylpyrazin-3,5,2	0,2-2,0
(3e)	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin,	2,1-5,0
	2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazin	,

Nr.	Substanz	Gewichtsteile
	(2 (oder 3)-ethyl-3,5 (oder 2,5)-dimethyl-pyrazin)	
(3f)	2-Methoxy-3-(1-methylpropyl)-pyrazin (Methoxyiso-butyl-pyrazin-2,3)	0,1-1,8
(3g)	4-Vinylguajacol	40-140
(3h)	2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon, (Dimethylhydroxy-furanon-2,5,4,3)	220-680
(3i)	4-Methyl-5-ethyl-3-hydroxy-2(5H)-furanon (Methylethylhydroxyfuranon-4,5,3,2)	0,5-2

<u>Tabelle 8</u> Aromastoffe der Gruppe 4

WO 03/101216

Nummer	Substanz	Gewichtsteile
(4a)	Acetaldehyd	90-1200
(4b)	Propionaldehyd	20-180
(4c)	Damascenon-beta	1-5
(4d)	Pentandion-2,3	30-360

5

In einer bevorzugten Ausführungsform wurden die Aromastoffe der Gruppe 1 in die beiden Untergruppen 1.1 und 1.2 unterteilt, wobei die Untergruppen 1.1 und 1.2 jeweils getrennt vorformuliert, d.h. jeweils separat auf Trägermaterial aufgebracht werden. Untergruppe 1.1 umfasst folgende Verbindungen: Methylfuranthiol-2,3 (1a), Furfurylthiol (1b), 3-Methyl-2-buten-1-thiol (Prenylthiol) (1d), Methylthiobutylformiat-3,3 (1e). Untergruppe 1.2 umfasst Methanthiol (1c).

Die Mengenverhältnisse der Untergruppen 1.1 und 1.2 liegen vorteilhafterweise im Bereich 1:5 bis 1:50, bevorzugt im Bereich 1:10 und 1:30.

15

10

Besonders bevorzugt werden Aromamischungen mit der in den Tabellen 9 bis 12 genannten Zusammensetzung verwendet.

Tabelle 9

Aromastoffe der Gruppe 1

Nummer	Substanz	Gewichtsteile
(1a)	Methylfuranthiol-2,3	1,00
(1b)	Furfurylthiol	2
(1c)	Methanthiol .	40
(1d)	3-Methyl-2-buten-1-thiol (Prenylthiol)	2
(1e)	Methylthiobutylformiat-3,3	2

5

Tabelle 10

Aromastoffe der Gruppe 2

Nummer	Substanz	Gewichtsteile
(2a)	3-Methylthiopropanal	2
(2b)	o-Methylthiophenol (Thioguajakol)	1
(2c)	2-Acetyl-2-thiazolin (Acetylthiazolin)	1
(2d)	2-Acetylthiazol	1

10 <u>Tabelle 11</u>

Aromastoffe der Gruppe 3

Nummer	Substanz	Gewichtsteile
(3a)	2-Methylbutanal	250
(3b)	3-Methylbutanal	150
(3c)	Butandion -2,3	400
(3d)	Methyldiethylpyrazin-3,5,2	1
(3e)	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin,	3
	2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazin	_

	(2 (oder 3)-ethyl-3,5 (oder 2,5)-dimethyl-pyrazin)	
(3f)	2-Methoxy-3-(1-methylpropyl)-pyrazin (Methoxyisobutylpyrazin-2,3)	1
(3g)	4-Vinylguajacol	50
(3h)	2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon, (Dimethylhydroxyfuranon-2,5,4,3)	300
(3i)	4-Methyl-5-ethyl-3-hydroxy-2(5H)-furanon (Methylethylhydroxyfuranon-4,5,3,2)	1

Tabelle 12

Aromastoffe der Gruppe 4

Nummer	Substanz	Gewichtsteile
(4a)	Acetaldehyd	500
(4b)	Propionaldehyd	100
(4c)	Damascenon-beta	1
(4d)	Pentandion-2,3	100

5

Eine weitere bevorzugte Aromamischung umfasst die in den Tabellen 13 bis 16 aufgeführten Aromastoffe.

Tabelle 13

10 Aromastoffe der Gruppe 1

Nummer	Substanz	Gewichtsteile
(1a)	Methylfuranthiol-2,3	0,675
(1b)	Furfurylthiol	1,65
(1c)	Methanthiol	45,35
(1d)	3-Methyl-2-buten-1-thiol (Prenylthiol)	1,65
(1e)	Methylthiobutylformiat3,3	0,75

<u>Tabelle 14</u>
Aromastoffe der Gruppe 2

Nummer	Substanz	Gewichtsteile
(2a)	3-Methylthiopropanal	2,2
(2b)	o-Methylthiophenol (Thioguajakol)	0,25
(2c)	2-Acetyl-2-thiazolin (Acetylthiazolin)	0,25
(2d)	2-Acetylthiazol	0,25

<u>Tabelle 15</u> Aromastoffe der Gruppe 3

Nummer	Substanz .	Gewichtsteile
(3a)	2-Methylbutanal	310
(3b)	3-Methylbutanal	180
(3c)	Butandion –2,3	480
(3d)	Methyldiethylpyrazin-3,5,2	0,65
(3e)	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin, 2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazin	2,40
	(2 (oder 3)-ethyl-3,5 (oder 2,5)-dimethyl-pyrazin)	
(3f)	2-Methoxy-3-(1-methylpropyl)-pyrazin (Methoxyiso-butylpyrazin-2,3)	0,55
(3g)	4-Vinylguajacol	100
(3h)	2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon, (Dimethylhydroxyfuranon-2,5,4,3)	650
(3i)	4-Methyl-5-ethyl-3-hydroxy-2(5H)-furanon (Methylethylhydroxyfuranon-4,5,3,2)	1

<u>Tabelle 16</u>
Aromastoffe der Gruppe 4

Nummer	Substanz	Gewichtsteile
(4a)	Acetaldehyd	1000
(4b)	Propionaldehyd	150
(4c)	Damascenon-beta	2
(4d)	Pentandion-2,3	330

Eine weitere bevorzugte Aromamischung umfasst die in den Tabellen 17 bis 20 aufgeführten Aromastoffe.

Tabelle 17

Aromastoffe der Gruppe 1

Nummer	Substanz	Gewichtsteile
(1a)	Methylfuranthiol-2,3	1,5
(1b)	Furfurylthiol	2,0
(1c)	Methanthiol	50,0
(1d)	3-Methyl-2-buten-1-thiol (Prenylthiol)	3,0
(1e)	Methylthiobutylformiat-3,3	3,0

Tabelle 18
Aromastoffe der Gruppe 2

Nummer	Substanz	Gewichtsteile
(2a)	3-Methylthiopropanal	2,0
(2b)	o-Methylthiophenol (Thioguajakol)	0,5
(2c)	2-Acetyl-2-thiazolin (Acetylthiazolin)	0,5
(2d)	2-Acetylthiazol	0,5

<u>Tabelle 19</u>
Aromastoffe der Gruppe 3

Nummer	Substanz	Gewichtsteile
(3a)	2-Methylbutanal	200
(3b)	3-Methylbutanal	200
(3c)	Butandion –2,3	500
(3d)	Methyldiethylpyrazin-3,5,2	2,0
(3e)	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin, 2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazin (2 (oder 3)-ethyl-3,5 (oder 2,5)-dimethyl-pyrazin)	4,0
(3f)	2-Methoxy-3-(1-methylpropyl)-pyrazin (Methoxyiso-butylpyrazin-2,3)	1,0
(3g)	4-Vinylguajacol	50
(3h)	2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon, (Dimethylhydroxyfuranon-2,5,4,3)	500
(3i)	4-Methyl-5-ethyl-3-hydroxy-2(5H)-furanon (Methylethylhydroxyfuranon-4,5,3,2)	2

<u>Tabelle 20</u> Aromastoffe der Gruppe 4

Nummer	Substanz	Gewichtsteile
(4a)	Acetaldehyd	250
(4b)	Propionaldehyd	100
(4c)	Damascenon-beta	2
(4d)	Pentandion-2,3	300

5 .

In überraschender Weise wurde festgestellt, dass die separate Formulierung von Gruppe 1 und den Gruppen 2, 3 und 4 nach dem Schema in Tabelle 21 zu einer deutlich verbesserten Stabilität und Haltbarkeit des Kaffee-Aromas in trockenen Anwendungsformen führt.

10

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Verfahren daher dadurch gekennzeichnet, dass die Aromastoffe der Gruppen 1 bis 4 als separate Bausteine A bis D zu den nachfolgenden Kombinationen I bis IV kombiniert werden.

Tabelle 21

Kombinationsschema für die getrennte Formulierung der Aromastoffe in den Gruppen 1 bis 4.

Kombination	Separate Bausteine			
	A	В	С	D
I	Gruppe 1	Gruppe 2 Gruppe 3 Gruppe 4		
П	Gruppe 1	Gruppe 2 Gruppe 4	Gruppe 3	
Ш	Gruppe 1	Gruppe2	Gruppe 3 Gruppe 4	
IV	Gruppe 1	Gruppe 2	Gruppe 3	Gruppe 4

5

Für die Rekombination der getrennt formulierten Aromabausteine A, B, C und D wurden die in Tabelle 22 aufgeführten Mengenverhältnisse als besonders günstig für das Aromaprofil von frisch gemahlenem und frisch gebrühtem Kaffee gefunden.

10 Tabelle 22

Kombinationsschema für die getrennte Formulierung der Aromastoffe in den Gruppen 1 bis 4. Alle Angaben sind in Gewichtsteilen.

Kombination	Separate Bausteine			
	A	В	С	D
I .	40 bis 60	1800 bis 3300		
П	40 bis 60	600 bis 1500	1400 bis 1800	
Ш	40 bis 60	2 bis 6	1800 bis 3300	
IV	40 bis 60	2 bis 6	1400 bis 1800	1600 bis 1500

Es wurde festgestellt, dass eine derartige Aromazusammensetzung Nahrungsmitteln, zum Beispiel Getränken, Instant-Getränken, Süßwaren, Backwaren und Fettfüllungen sowie Milchprodukten, das Aroma von frisch gebrühtem oder frisch gemahlenem Kaffee verleihen kann. Der Begriff "Aroma" wird hier so verstanden, dass er auch "Geschmack" umfasst, d. h. die sensorische Wahrnehmung. Ebenso wird der Begriff "aromatisieren" hier auch so verstanden, dass er "mit Geschmackstoffen versetzen" umfasst, wie einen Geschmack zu verleihen.

Überraschend wurde festgestellt, dass die Stabilität der gesamten Aromamischung, bestehend aus den Kombinationen I, II, III, IV der Bausteine A, B, C, D bestehend aus den Gruppen 1 bis 4, in der Lebensmittelanwendung durch die getrennte Formulierung erheblich verbessert wird. Für die Stabilität wesentlich ist die physikalische Trennung der Aromastoffe der Gruppe 1 von den übrigen Aromastoffen der Gruppen 2 bis 4. Die physikalische Trennung der Bausteine A, B, C, D kann z.B. durch folgende Formulierungsverfahren erfolgen:

- Emulsionen (z.B. Multipleemulsionen)
- Verkapselung (Granulierung, Extrusion, Gelatinekapseln, Koacervation etc.)
- Aufziehen auf Trägerstoffe (Plated Adsorption)
- 20 Extrusion

5

- Dispersionen
- Molekulare Inklusion (Zeolithe, Cyclodextrine)
- getrennte Kondensation
- essbare Filme und Schichten
- 25 Schichten-Coatings

Die Herstellung der Bausteine A, B, C, D in verkapselter Form kann dabei vorzugsweise wie in EP-A 870537, WO-A 00/36931 oder EP-A 1099385 beschrieben erfolgen.

PCT/EP03/05542

Die Erfindung bezieht sich daher ferner auf aromatisierte Nahrungsmittel, die mit einem Aromasystem, das auf der Technologie der getrennten Formulierung basiert, hergestellt werden.

Bevorzugt ist die Trennung auf festen Trägersystemen. Entsprechend geeignete Trägersysteme für die getrennte Formulierung der Bausteine A, B, C, D sind beispielsweise:

Lactose - Dextrose

10 Maltodextrin

Mannit

Sorbit

MgCO₃

Silicagel

15 Mikro Cellulose

Harze (z.B. Damar-Harz)

Agar Agar

Gelatine

Molkepulver

20 Milchpulver

Fettpulver

Eiweißpulver

Malzextrakte (Karamel)

Cellulose

25 Stärke

modifizierte Stärke

Dextrine

Wachse

Pektine

30 Schellack

Pigmente

Verdickungsmittel

WO 03/101216 PCT/EP03/05542

Die Bausteine A, B, C, D können auf gleichen oder verschiedenen Trägersystemen formuliert werden. Bevorzugt wird für alle Bausteine das gleiche Trägersystem angewendet.

5

Geeignete Trägersysteme für Raumbeduftungen sind Polymerträger auf organischer oder anorganischer Basis.

Bevorzugte Trägersysteme für Raumbeduftungen auf organischer Basis sind
Polypropylenträger (z.B. Firma Membrana, Accurel MP 1000, mikroporöses
Polypropylen-Pulver).

PCT/EP03/05542

Beispiele

Beispiel 1

Instant-Getränk

5

Grundrezeptur Instant-Getränk Typ Cappuccino

Inhaltsstoff	Gewichtsteile
Zucker	345
Magermilchpulver	291
Löslicher Bohnenkaffee	210
Lactose	128
Stabilisator	26
Erfindungsgemäßes Aroma	0,05 – 5

In diesem Beispiel wird der Aromaeindruck nach frisch geröstetem und frisch gebrühtem Kaffee bei dem Aufgießen der Instant-Getränkemischung mit heißem Wasser durch simultane Freisetzung der Aromastoffe der einzelnen Untermischungen erzeugt. Erfindungsgemäßes Aroma wird in der Form hergestellt, dass die in Tabelle 21 aufgeführten Bausteine A, B, C, D bestehend aus Stoffen der Gruppen 1 bis 4 getrennt mit einem für Lebensmittel geeigneten oder für Beduftungszwecke geeigneten Trägersystem formuliert werden. Für die Anwendung im Instant-Getränkebereich können nun die in den Tabellen 21 und 22 aufgeführten Kombinationen gemischt werden.

20

10

15

Die Anwendung der beschriebenen Kaffee-Aromamischung, bestehend aus der Vermengung von getrennt formulierten Bausteinen A, B, C und D ist neben der Anwendung in Lebensmitteln auch für Parfümierungen interessant. Bei den Versuchen mit dem beschriebenen Aroma wurde überraschend gefunden, dass Gegenstände, umschlossene Räume und Gebäudeteile mit einem angenehmen Duft nach frisch geröstetem und frisch gebrühtem Kaffee aromatisiert werden können.

Eine weiter verbesserte Ausführungsform stellt die Trennung von Methanthiol (1c; Untergruppe 1.2) von den anderen Thiolen der Untergruppe 1.1 dar.

Methanthiol wird als 1 Gew.-%ige Lösung mit 20-25 Gew.-% Beladung in einem Sprühgranulat geträgert bzw.verkapselt.

Das Methanthiol-haltige Granulat wird mit den anderen getrennt formulierten (hier: verkapselten) Thiolen der Untergruppe 1.1 sowie den getrennt formulierten Aromastoffen der Gruppen 2 bis 4 zu einem in hervorragendem Maße an frisch geröstetem Kaffee erinnernden Mischungen kombiniert.

Der Vorteil der getrennten Verkapselung von Methanthiol und den anderen Thiolen liegt in der größeren Variabilität der daraus zu schaffenden Kombinationen. Methanthiol hat entgegen den anderen Thiolverbindungen einen deutlich größeren Dosierungsspielraum.

Die erfindungsgemäßen Kaffee-Aromamischungen werden üblicherweise mit Dosierungen von 10g-100g/ 100 kg Lebensmittel eingearbeitet.

20

15

10

Beispiel 2

Raumbeduftung

Die Aromabausteine A,B,C und D werden jeweils auf ein geeignetes inertes
Trägermaterial mit adsorbierenden Eigenschaften appliziert.

Der Beladungsgrad des Flüssigbausteins auf das Trägermaterial kann üblicherweise von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% gewählt werden.

Als Trägermaterial kann beispielsweise ein Produkt der Firma Membrana, Accurel MP 1000 (mikroporöses Polypropylen-Pulver) verwendet werden.

Die so formulierten Bausteine werden anteilsmäßig analog der Tabellen 21 und 22 rekombinert.

- Es wurde gefunden, dass die Lagerstabilität des nach o.g. Schemas formulierten Aromas deutlich höher ist, als die Lagerstabilität eines entsprechend gemischten Flüssigaromas.
- In einem geschlossen Gefäß verliert das Flüssigaroma nach 1-2 Tagen den typischen Geruch von frisch gebrühtem, bzw. frisch gemahlenem Kaffee und es bilden sich brandige und chemische Fehlnoten.
 - In einen geschlossenen Gefäß bewahrt das erfindungsgemäß formulierte Aroma über einen Zeitraum von mind. einem Monat den typischen Geruch von frisch gebrühtem, bzw. frisch gemahlenem Kaffee ohne Ausbildung von störenden Fehlnoten.

Das nach o.g. Schema formulierte Gemisch der Aromabausteine A,B,C und D wird in folgenden Applikationen getestet:

20

25

15

1.) Einfache Exposition:

Ca. 1 g des Gemisches wird in ein flaches, offenes Gefäß gegeben und in einem geschlossenen Raum exponiert. Bereits nach wenigen Sekunden ist in der Raumluft ein angenehmer typischer Geruch von frisch gebrühtem, bzw. frisch gemahlenem Kaffee wahrnehmbar. Auch nach einer Expositionsdauer von acht Stunden entspricht der Raumduft dem o.g. Profil.

2.) Exposition über Kartusche und Luftstrom:

Ca. 2 g des Gemisches werden in eine Plastikkartusche gefüllt. Durch die Kartusche wird mit Hilfe eines Dosierungsapparates ein gepulster Luftstrom geleitet und in die Umgebungsluft entlassen. Innerhalb von geschlossenen Räumen wird so eine punktuelle und kontrollierte Raumbeduftung erzielt. Es wurde festgestellt, dass folgende Parameter in einem Abstand von 1-3 Metern vom Dosierungsapparat, einen angenehmen, typischen Geruch von frisch gebrühtem, bzw. frisch gemahlenem Kaffee erzeugen:

Pulsfrequenz: 1-2 sec. Luftstrom, 10-20 sec. Pause

10

5

WO 03/101216

Es wurde gefunden, dass dieser Versuchsaufbau eine punktuelle Raumbeduftung, im oben beschriebenen Intervallbetrieb, über den Zeitraum von mind. 24 Stunden ermöglicht.

15

Je nach Raum- und Umgebungsparameter (Raumvolumen, Konvektion, seitliche Luftströmung etc.) ist eine Anpassung der Pulsfrequenz notwendig.

3.) Exposition über Doppelkartusche und getrennte Luftströme:

20

25

In einer parallel angeordneten Doppelkartusche wird in Kammer 1 ein nach o.g. Schema formuliertes Gemisch der Bausteine A,B,C,D gefüllt (2-5 g). In Kammer 2 werden nur die nach o.g. Schema formulierten Bausteine A und C gefüllt (2-5 g im Verhältnis 1:10 – 10:1). Durch die Doppelkartusche wird, wie unter 2.) erwähnt, ein für jede Kartusche individuell einstellbarer gepulster Luftstrom geleitet. Neben einer beliebigen Variation des emittierten Kaffeeduftes kann durch diese Anordnung auch eine deutliche Verlängerung der Kaffeeduftausgabe in Vergleich zu 2.) erreicht werden (ca. 3 – 5 Tage im Intervallbetrieb).

Beispiel 3

Eiskaffeegetränk

Grundrezeptur Eiskaffee Instantgetränk

Inhaltsstoff	Gewichtsteile
Zucker	787,5
Dextrose	157,5
Löslicher Bohnenkaffee	52,5
Erfindungsgemäßes Aroma	0,05 - 5

5

8 g dieser Mischung werden in 100 ml kalter Milch (3,5% Fett) intensiv verrührt.

Eiskaffeegetränke lassen besonders wegen der tiefen Temperatur und ihrer Zusammensetzung einen typischen Geschmack nach frisch gebrühtem Kaffee vermissen. In diesem Beispiel wird der Aromaeindruck nach frisch geröstetem und frisch gebrühtem Kaffee beim Verrühren der aromahaltigen Instantformulierung mit der Milch erzeugt. Der Charakter des Getränkes mit erfindungsgemäßem Aroma weist einen typischeren Geschmack in Richtung von frisch geröstetem und frisch gebrühtem Kaffee auf als die Formulierung ohne Aroma.

15

Patentansprüche

	1.	Mehrkomponenten-Aromazusammensetzung zur Vermittlung eines Kaffee- Aromas, umfassend die folgenden Aromastoffe einer Gruppe 1:				
5		1a)	Methylfuranthiol-2,3			
		1b)	Furfurylthiol			
10		1c)	Methanthiol			
		1d)	3-Methyl-2-buten-1-thiol (Prenylthiol)			
1.5		1e)	Methylthiobutylformiat-3,3			
15 .			in einer oder mehreren von den Aromastoffen der Gruppe 1 getrennten oonente bzw. Komponenten die folgenden Aromastoffe einer Gruppe 2:			
20		2a)	3-Methylthiopropanal			
20		2b)	o-Methylthiophenol (Thioguajakol)			
		2c)	2-Acetyl-2-thiazolin (Acetylthiazolin)			
25		2d)	2-Acetylthiazol,			
		die fol	lgenden Aromastoffe einer Gruppe 3:			
20		3a)	2-Methylbutanal			
30		3b)	3-Methylbutanal			

WO 03/101216 PCT/EP03/05542

- 27 -

	3c) Butandion –2,3
5	3d) Methyldiethylpyrazin-3,5,2
3	3e) 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin und/oder 2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazin und/oder 2 (oder 3)-ethyl-3,5 (oder 2,5)-dimethyl-pyrazin
10	3f) 2-Methoxy-3-(1-methylpropyl)-pyrazin, (Methoxyisobutylpyrazin-2,3)
	3g) 4-Vinylguajacol
	3h) 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon, (Dimethylhydroxyfuranon-2,5,4,3)
15	3i) 4-Methyl-5-ethyl-3-hydroxy-2(5H)-furanon, (Methylethylhydroxyfuranon-4,5,3,2)
20	sowie
20	die folgenden Aromastoffe einer Gruppe 4:
	4a) Acetaldehyd
25	4b) Propionaldehyd
	4c) Damascenon-beta
30	4d) Pentandion-2,3.

PCT/EP03/05542 WO 03/101216

- 28 -

Mehrkomponenten-Aromazusammensetzung nach Ansp	prucn	Ι,	wode
--	-------	----	------

die Aromastoffe der Gruppen 2, 3 und 4 gemeinsam in einer Ι Komponente

5

10

15

oder

die Aromastoffe der Gruppen 2 und 4 gemeinsam in einer Π Komponente und die Aromastoffe der Gruppe 4 in einer separaten weiteren Komponente

oder

die Aromastoffe der Gruppen 3 und 4 gemeinsam in einer Ш Komponente und die Aromastoffe der Gruppe 2 in einer separaten weiteren Komponente

oder

IV die Aromastoffe der Gruppe 2 in einer Komponente, die Aromastoffe 20 der Gruppe 3 in einer weiteren Komponente und die Aromastoffe der Gruppe 4 in noch einer weiteren separaten Komponente

eingesetzt werden.

- 3. Mehrkomponenten-Aromazusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Aromastoffe der Gruppe 1
 - gemeinsam in einer Komponente oder
- in zwei getrennten Komponenten eingesetzt werden, von denen die 30 eine Komponente aus den Aromastoffen

WO 03/101216 PCT/EP03/05542

	1a)	Methylfuranthiol-2,3
	1b)	Furfurylthiol
5	1d)	3-Methyl-2-buten-1-thiol (Prenylthiol)
	le) Me	thylthiobutylformiat-3,3
10	und die and	dere Komponente aus dem Aromastoff
10	1c)	Methanthiol
	besteht.	

- 15 4. Mehrkomponenten-Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei zumindest eine der eingesetzten Komponenten der Aromazusammensetzung auf einem festen Trägersystem formuliert ist.
- Mehrkomponenten-Zusammensetzung nach Anspruch 4, wobei jede der 5. 20 eingesetzten Komponenten getrennt von der oder den anderen eingesetzten Komponenten auf einem festen Trägersystem formuliert ist, wobei das feste Trägersystem vorzugsweise für jede der eingesetzten Komponenten das Gleiche ist.
- 25 6. Instant-Getränkemischung umfassend:
 - eine Mehrkomponenten-Aromazusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche sowie
 - weitere typische Bestandteile.
- 30 7. Nahrungsmittel, umfassend eine sensorisch wirksame Menge einer Mehrkomponenten-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

WO 03/101216 PCT/EP03/05542

- 30 -

8. Verwendung einer Mehrkomponenten-Aromazusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zum Erzeugen, Verstärken oder Modifizieren eines Kaffee-Aromas und/oder eines Kaffee-Geruchs.

5

10

20

25

- 9. Verfahren, um Gegenständen ein Aroma von frisch gemahlenem und frisch gebrühtem Kaffee zu verleihen, dadurch gekennzeichnet, dass die für den Aromaeindruck von frisch gebrühtem oder frisch gemahlenem Kaffee notwendigen Aromastoffe in physikalisch getrennter Formulierung hergestellt und für den Einsatz kombiniert bzw. rekombiniert werden.
- 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Aromastoffe der Gruppen 1 bis 4 eingesetzt werden:
- 1) Gruppe 1 enthaltend die Aromakomponenten Methylfuranthiol-2,3,
 Furfurylthiol, Methanthiol, 3-Methyl-2-buten-1-thiol und Methylthiobutylformiat-3,3;
 - 2) Gruppe 2 enthaltend die Aromakomponenten 3-Methylthiopropanal, o-Methylthiophenol, 2-Acetyl-2-thiazolin und 2-Acetylthiazol;
 - 3) Gruppe 3 enthaltend die Aromakomponenten 2-Methylbutanal, 3-Methylbutanal, Butandion–2,3, Methyldiethylpyrazin-3,5,2, Dimethylethylpyrazin-3,2, 2-Methoxy-3-(1-methylpropyl)-pyrazin, 4-Vinylguajacol, 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon und 4-Methyl-5-ethyl-3-hydroxy-2(5H)-furanon;
 - 4) Gruppe 4 enthaltend die Aromakomponenten Acetaldehyd, Propional-dehyd, Damascenon-beta und Pentandion-2,3,

10

wobei die Aromastoffe der Gruppe 1 in physikalisch getrennter Formulierung von den Aromastoffen der Gruppen 2, 3 und 4 hergestellt werden.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Aromastoffe der Gruppen 1 bis 4 nach Anspruch 2 als separate Bausteine A bis D zu den nachfolgenden Kombinationen I bis IV kombiniert werden:

Kombi-	Separate Bausteine			
nation	i		•	
	A	В	С	D
I	Gruppe 1	Gruppe 2		
		Gruppe 3		
		Gruppe 4		
П	Gruppe 1	Gruppe 2	Gruppe 3	
		Gruppe 4		
Ш	Gruppe 1	Gruppe2	Gruppe 3	
			Gruppe 4	
IV	Gruppe 1	Gruppe 2	Gruppe 3	Gruppe 4

12. Aromatisierte Nahrungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 9 bis 11 hergestellt werden.